

POWERED BY **Dialog**

Selective herbicidal pyrazole cpds. - used to control perennial weeds such as flat stage in e.g. paddy rice fields

Patent Assignee: NISSAN CHEM IND LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 59104362	A	19840616	JP 82213377	A	19821207	198430	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 82213377 A (19821207)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 59104362	A		14		

Abstract:

JP 59104362 A

Pyrazole deriv. of formula (I) is new. In (I) R is H or lower alkyl; X is lower alkyl substd. by halogen; lower alkoxy opt. substd. by halogen; lower alkenyl, phenyl, cyano, phenoxy, lower alkoxycarbonyl, acyl, methanesulphonyloxy or a gp. (A); n is integer of 1-3. Prepn. of (I) comprises reacting cpd. of formula with cpd. of formula (III) (where Hal is halogen).

USE/ADVANTAGES - (I) shows high herbicidal effect to perennial weeds such as flat stage, and has no phytotoxicity to paddy rice.

Derwent World Patents Index

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 4039922



OK

19

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—104362

⑤ Int. Cl.³
C 07 D 231/20
A 01 N 43/56

識別記号

庁内整理番号
7133—4C
7215—4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)6月16日
発明の数 3
審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑭ ピラゾール誘導体、その製造方法および該誘導体を含む選択性除草剤

学工業株式会社中央研究所内

⑯ 発明者 猪飼隆

埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡
1470日産化学工業株式会社生物
化学研究所内

⑰ 特 願 昭57—213377

⑱ 出 願 昭57(1982)12月7日

⑲ 発明者 田中規生

船橋市坪井町722番地1日産化
学工業株式会社中央研究所内

⑳ 発明者 谷口政和

船橋市坪井町722番地1日産化
学工業株式会社中央研究所内

㉑ 発明者 馬場正紀

船橋市坪井町722番地1日産化

㉒ 発明者 縄巻勤

埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡
1470日産化学工業株式会社生物
化学研究所内

㉓ 出 願 人 日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目
7番地1

最終頁に続く

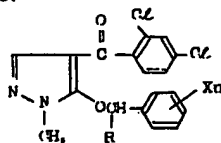
明 細 書

1. 発明の名称


ピラゾール誘導体、その製造方法および該誘導体を含む選択性除草剤

2. 特許請求の範囲

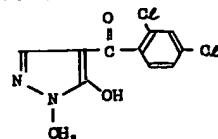
(1) 一般式 (I) :



(I)

(式中、Rは水素原子または低級アルキル基を、Xはハロゲン原子で置換された低級アルキル基、ハロゲン原子で置換されてもよい低級アルコキシ基、低級アルケニル基、フェニル基、シアノ基、フェノキシ基、低級アルコキシカルボニル基、アシル基、メタンスルホニルオキシ基または  を表わし、nは1~3の整数を示す。nが2~3の場合はXは同一または相異なってもよい。)

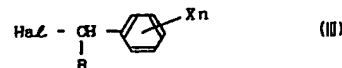
(2) 次式 (II) :




(II)

で表わされる化合物と

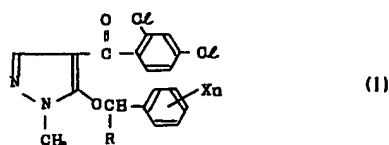
一般式 (III) :



(III)

(式中、Halはハロゲン原子を、Rは水素原子または低級アルキル基を、Xはハロゲン原子で置換された低級アルキル基、ハロゲン原子で置換されてもよい低級アルコキシ基、低級アルケニル基、フェニル基、シアノ基、フェノキシ基、低級アルコキシカルボニル基、アシル基、メタンスルホニルオキシ基または  を表わし、nは1~3の整数を示す。nが2~3の場合はXは互いに同一または相異なってもよい。)

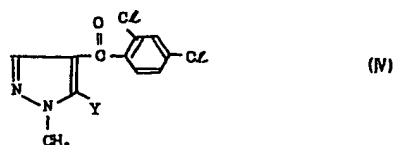
で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする一般式 (I) :



(式中, R, X および n は前記と同じ意味を表わす。)

で表わされるピラゾール誘導体の製造方法。

(3) 次式 (IV) :



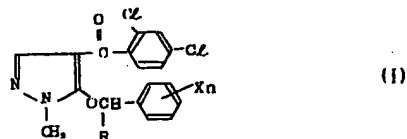
(式中, Y は塩素原子または臭素原子を示す。)


で表わされる化合物と

一般式 (V) :



(4) 一般式 (I) :




(式中, R は水素原子または低級アルキル基を, X はハロゲン原子で置換された低級アルキル基, ハロゲン原子で置換されてもよい低級アルコキシ基, 低級アルケニル基, フェニル基, シアノ基, フェノキシ基, 低級アルコキシカルボニル基, アシル基, メタンスルホニルオキシ基または  を

表わし, n は 1~3 の整数を示す。n が 2~3 の場合は X は互いに同一または相異なってもよい。)

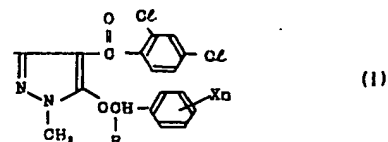
で表わされるピラゾール誘導体の 1 種または 2 種以上を有効成分として含有することを特徴とする選択性除草剤。

3 発明の詳細な説明

(式中, R は水素原子または低級アルキル基を, X はハロゲン原子で置換された低級アルキル基, ハロゲン原子で置換されてもよい低級アルコキシ基, 低級アルケニル基, フェニル基, シアノ基, フェノキシ基, 低級アルコキシカルボニル基, アシル基, メタンスルホニルオキシ基または  を

表わし, n は 1~3 の整数を示す。n が 2~3 の場合は X は互いに同一または相異なってもよい。)

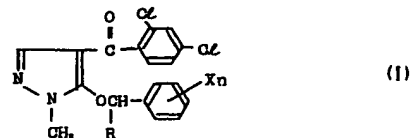
で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする一般式 (I) :




(式中, R, X および n は前記と同じ意味を表わす。)

で表わされるピラゾール誘導体の製造方法。

本発明は, 一般式 (I) :



(式中, R は水素原子または低級アルキル基を, X はハロゲン原子で置換された低級アルキル基, ハロゲン原子で置換されてもよい低級アルコキシ基, 低級アルケニル基, フェニル基, シアノ基, フェノキシ基, 低級アルコキシカルボニル基, アシル基, メタンスルホニルオキシ基または  を表わし, n は 1~3 の

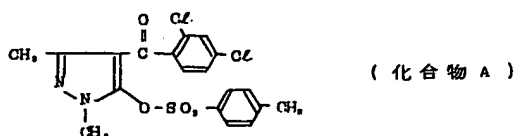
整数を示す。n が 2~3 の場合は X は互いに同一または相異なってもよい。)

で表わされる新規ピラゾール誘導体, その製造方法, および該誘導体の 1 種または 2 種以上を有効成分として含有する選択性除草剤に関するものである。

上記一般式 (I) で表わされるピラゾール誘導体

(以下、本発明化合物という。)は、除草剤有効成分化合物として有用で、雑草を白化せしめ枯死に至らしめる特徴を有し、特に従来水田における難防除雑草に対しても、極めて少量施用で強力な殺草力を有している。

従来、ピラゾール誘導体としては、数多くの化合物が知られており、これらの中で、すでに水田用除草剤として実用化され、市販されているものとして、下記構造式で表わされるピラゾレート(一般名)がある。



一方、ピラゾール誘導体以外でも、水田用除草剤として数多くの除草剤が実用化されており、単剤または混合剤として一般に広く使用されている。しかしながら、水田で発生する多年生雑草は一般に生長が旺盛であり、また発生期間も長く防除に困難をきわめており、一年生雑草に

有効な除草剤は数多いが、多年生雑草に卓効を示す除草剤は、ほとんどないのが現状である。また、最近の水稻栽培は、機械化の導入、移植時期の早期化などの要因により、雑草の発生には好適な条件となっており、1回の除草剤処理だけでは、一年生雑草および多年生雑草を完全に防除することを期待することは難しい状況となっている。

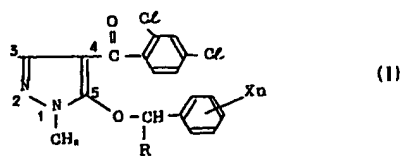
近年、水稻栽培において田植前後の時期に1回の薬剤散布で全雑草を完全に防除する試みが種々の単剤または混合剤でなされているが、除草効果は極めて不十分であり、したがって無理に1回だけの処理で効果を得る場合には単位面積当りの投下薬量は多量を要することとなる。

このような上記の問題を解決するために、極めて低薬量で、且つ広範囲の雑草に有効な一回処理用除草剤の出現が待望されているのが現状である。

本発明者らは、種々検討を重ねてきた結果、広範囲の雑草に効力を示し、更にこれらの雑草の

なかでも、従来特に防除が困難であり有効な除草剤が皆無に近かったミズガヤツリ、クログワイなどの多年生雑草に著しく効力の高い本発明化合物を見出し、本発明を完成するに至った。また、本発明化合物は、水稻に対する薬害が全くなく、安全に使用できるという効果も有するものである。

本発明化合物は前記の如く一般式 (I) :



(式中、R、Xおよびnは前記と同じ意味を表わす。)

で表わされるピラゾール誘導体であり、この化学構造上の特徴点はピラゾール環の3位が水素原子であることおよび5位が種々の置換基によって置換されたベンジルオキシ基であることである。

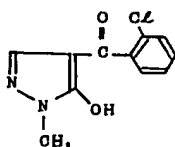
従来、除草活性を有するピラゾール誘導体としては、いくつかの化合物が知られており、例えば特公昭54-36648号および特開昭54-41872号公報には4-ベンゾイル誘導体が除草剤として有用であることが記載されている。

これらのピラゾール誘導体として実用化され、市販されているものは前記の化合物Aで示されるピラゾレート(一般名)のみである。

上記の特開昭54-41872号公報に記載されているピラゾール誘導体は、上記式(I)で表わされる化合物のピラゾール環の3位がすべてCH₃基またはOP_n基のみである。

また、上記の特公昭54-36648号公報に記載されているピラゾール誘導体は、上記式(I)で表わされる化合物のピラゾール環の3位がほとんど低級アルキル基であり、5位の置換基がOH、SH、その塩または特定の有機酸とのエステルである。このなかで、3-位が水素原子である場合は下記に示す如く、一例のみが実施例と

して具体的に記載されているだけである。



(以下、化合物 B という。)

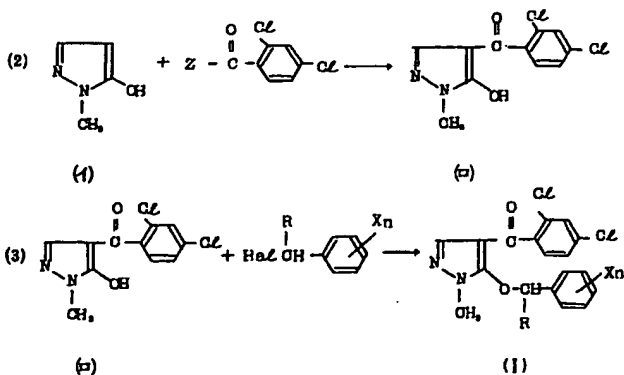
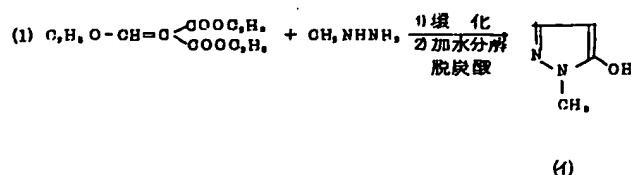
しかし、この化合物 B は、上記の特公昭 54 - 36648 号公報の生物試験データの記載からも明らかな如く市販の前記化合物 A に比べても除草活性が劣っている。本発明者らは、本発明化合物と、これらの化合物 A および化合物 B と比較試験を行なったところ、本発明化合物がはるかに優れた除草活性を有していることを確認した。

従来より数多くのピラゾール誘導体が合成され除草活性試験が行なわれていたにもかかわらずピラゾール環の 3 位が水素原子である化合物は前記の化合物 B のみであった。

その理由は、3 - 位にアルキル等の置換基を有する化合物 (3 - 位アルキル誘導体) は、合成

が比較的容易であるが、3 - 位が水素原子の場合にはその合成が非常に困難であったことおよび 3 - 位アルキル誘導体に比べて除草活性が低く実用性に乏しいことによると考えられていた。本発明者らは、ピラゾール環の 3 - 位が水素原子である化合物について、種々検討した結果、容易に合成し得る方法を見出し、更に 5 - 位の置換部分についても、各種検討した結果前記一般式 (I) で表わされる本発明化合物が格別に強力な殺草力を有し、更に水稻に対する安全性も高く、水稻用除草剤として極めてすぐれた性質を有することを見出した。

次に、本発明化合物は、下記の反応式に従って容易に合成できる。



(式中、Z はハロゲン原子または水酸基を、Hal はハロゲン原子を表わし、R、X および n は前記と同じ意味を表わす。)

反応式 (I) は、エトキシメチレンマロン酸エステルとメチルヒドラジンを原料として、4 - カルボエトキシ - 5 - ヒドロキシ - 1 - メチルピラゾールを合成し、次いで加水分解、及び脱炭酸反応を行って、5 - ヒドロキシ - 1 - メチルピラゾールを得る反応を示す。本発明化合物の中間体 (4) は、新規化合物であり化合物 (4) を原料と

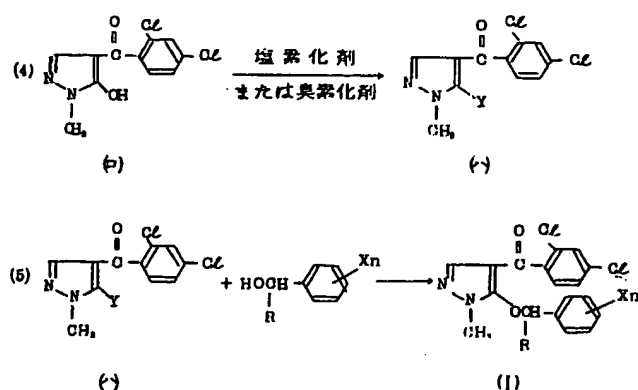
して、例えば反応式 (2) に従って合成することができる。一例をあげれば、化合物 (4) を脱ハロゲン化水素剤 (のぞましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、トリエチルアミン) の存在下、反応に不活性な溶媒中で、2,4 - ジクロル安息香酸ハライドと反応させてエステルとし、エステルを転位させて (4) を得る。エステル化反応の溶媒としては、例えばジオキサン、アセトニトリル、ベンゼン、トルエン、クロロホルム等を単一で用いることができるのはもちろんであるが、例えば水 - トルエン、水 - クロロホルム等の二相系も ~~適当な相間移動触媒との組合せで~~ 利用することが可能である。

反応式 (3) は、中間体 (4) と、適当なフェニルアルキルハライドを縮合させて本発明化合物 (I) を得る反応を示す。

この反応は反応に不活性な溶媒 (例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチル

エチルケトン等のケトン類、ジクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、酢酸エチル、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル等を単一、もしくは混合して用いることができる。) 中で、脱ハロゲン化水素剤(例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基類、ピリジン、トリエチルアミン、N,N-ジエチルアニリン等の有機塩基類)があげられる。)の存在下で行なうことができる。反応温度は室温から、用いられる溶媒の沸点の間で可能であるが、溶媒の沸点に設定することが操作上最も有利である。反応式(3)に示す縮合反応を上記条件を考慮した適当な条件下で行なえば、本発明化合物(1)を極めて良好な収率で得ることができる。

また、(3)の反応式の代りに(4)、(5)の反応式によっても本発明化合物を容易に合成することができる。



(式中、Yは塩素原子または酸素原子を表わしR, X, nは前記と同じ意味を表わす。)

例えば、化合物(4)を反応式(4)に示すように適当なハロゲン化剤(好ましくは、オキシ塩化リン、オキシ臭化リン、五塩化リン、五臭化リン、トリフェニルホスフィンジクロライド、トリフェニルホスフィンジブromide)を単一又は、反応に関与しない適当な溶媒を用いて5-ハロゲン化ピラゾール(4')に容易に、かつ高収率で変換

できる。反応温度は反応試剤もしくは用いる溶媒の沸点に設定する場合が好結果を与える。

さらに、反応式(5)は、反応式(4)によって得た中間体(4')と、適当なベンジルアルコールを縮合させて本発明化合物(1)を得る反応を示す。

この反応は、反応に不活性な溶媒(例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスフォリックトリアミド及び水など)中で、適当な塩基性物質(例えば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)を用いて、好収率で行なうことができる。反応温度は特に限定はなく、室温から使用する溶媒の沸点までの間で可能である。

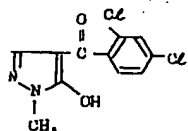
以上、反応式(1)~(5)によって示される反応によって、本発明化合物(1)を得る反応を次の実施例によって示す。

実施例1 1-メチル-5-ヒドロキシピラゾールの合成

エタノール150ml及びエトキシメチレンマロン酸ジエチルエステル10.8g(0.5モル)を、0℃以下に冷却し、反応温度を0℃以下に保持しながら、メチルヒドラジン23g(0.5モル)を滴下した。滴下終了後、室温中で1時間攪拌し、次いで1時間還流した。次いで、この反応混合物に濃塩酸200mlを加えて2時間還流した。反応終了後、この反応装置の還流冷却器を水分分離装置と交換し、反応混合物にブタノールを加えた後、共沸脱水を行なった。

脱水完了後、減圧下でブタノールを留去し、残渣をイソプロピルアルコールで再結晶し、標記目的化合物3.8g(0.038モル)を塩酸塩として得た。収率76%, 融点135~147℃。

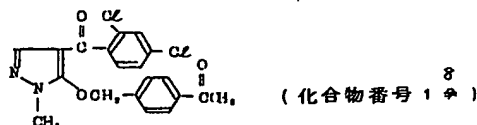
実施例2 4-(2,4-ジクロルベンゾイル)-1-メチル-5-ヒドロキシピラゾールの合成



1-メチル-5-ヒドロキシピラゾール 9.8 g (0.1 モル) を、水酸化ナトリウム 4.0 g (0.1 モル) を含む水酸化ナトリウム溶液 30 ml に室温にて溶解した。この水溶液を 10℃ に保ちながら、2,4-ジクロルベンゾイルクロライド 23.0 g (0.11 モル) とクロロホルム 100 ml から調製した溶液を撹拌しながら 1 時間で滴下し、その後 20℃ 以下で 2 時間撹拌した。反応混合物がクロロホルム層を分取し、水、5% 重炭酸ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、乾燥後、溶媒を減圧にて留去して、1-メチル-5-(2,4-ジクロルベンゾイルオキシ)-ピラゾール 23.5 g を得た。

(収率 86%)

次に、この 1-メチル-5-(2,4-ジクロルベンゾイルオキシ)-ピラゾール 20.3 g (



4-(2,4-ジクロルベンゾイル)-1-メチル-5-ヒドロキシピラゾール、13.6 g (0.005 モル) を、トリエチルアミン 0.50 g (0.005 モル) を含む乾燥ベンゼン 30 ml 中に溶解し、p-アセチルベンジルブロマイド 1.07 g (0.005 モル) を加えたのち、3 時間加熱還流した。反応混合物を冷却後、析出した塩をイ別し、溶媒を減圧にて留去した。得られた油状物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液、ベンゼン：酢酸エチル = 8:1) にて分離、精製して目的物を 1.67 g 得た。

(収率 83%)

¹H-NMR (δ, ppm, CDCl₃) : 2.53 (3H, s), 3.54

(3H, s), 5.58 (2H, s), 7.24~7.99 (8H)

実施例 4 4-(2,4-ジクロルベンゾイル)

-1-メチル-5-クロルピラゾールの合成

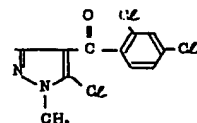
0.075 モル) と無水炭酸カリウム 20.8 g (0.15 モル) を良く混合し、徐々に加熱した。固体が熔融し、約 120℃ にて固化した後、さらに、130~150℃ に 2 時間加熱した。反応混合物を放冷した後、イソプロピルアルコール 50 ml を加え、さらに 1 時間還流した。冷却後、水 100 ml を加え、塩酸酸性とし、クロロホルム 200 ml を加えしばらく撹拌した。クロロホルム層を分取し、水、飽和食塩水で洗浄し、乾燥後、減圧下で溶媒を留去して得られた固体を、95% エタノールから再結晶して、目的物の 4-(2,4-ジクロルベンゾイル)-1-メチル-5-ヒドロキシピラゾール 14.4 g を得た。(収率 71%)

融点 181.0~181.5℃ (無色針状結晶)

¹H-NMR (δ, ppm, CDCl₃) : 3.68 (3H, s), 7.38~7.61 (4H), 8.01 (1H, s)

実施例 3 4-(2,4-ジクロルベンゾイル)

-1-メチル-5-(p-アセチルベンジルオキシ)ピラゾールの合成



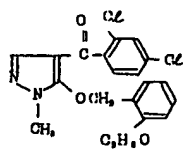
4-(2,4-ジクロルベンゾイル)-1-メチル-5-ヒドロキシピラゾール 27.1 g (0.01 モル) をオキシ塩化リン 5 ml 中に加え、3 時間加熱還流した。冷却後、反応混合物を水中に注ぎ、油分を酢酸エチルにて抽出し、5% 炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧にて留去した。得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液：ベンゼン) で精製し、目的化合物を淡黄色結晶として 2.84 g 得た。(収率 98%)

融点 : 81.0~83.0℃

¹H-NMR (δ, ppm, CDCl₃) : 3.84 (3H, s), 7.39~7.44 (3H), 7.66 (1H, s)

実施例 5 4-(2,4-ジクロルベンゾイル)-1-

-メチル-5-(2-エトキシベンジルオキシ)-ピラゾールの合成



(化合物番号 8)

4-(2,4-ジクロルベンゾイル)-1-メチル-5-クロルピラゾール 1.45g (0.005 モル) を、N,N-ジメチルホルムアミド 20 ml 中に溶解したのち、粉末状にした水酸化カリウム 0.28g (0.005 モル) を加え、続いて 2-エトキシベンジルアルコール 0.76g (0.005 モル) を加えて、室温で 8 時間攪拌した。反応混合物に水、酢酸エチルを加えて振とうした後、有機層を分離して、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧にて留去した。

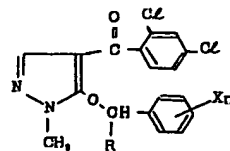
得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィ- (溶出液: ペンゼン) にて精製し、目的化合物を、1.45g 得た。(収率 75%)

$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3): 1.35 (3H, t, $J=7\text{Hz}$)
3.49 (3H, s), 4.43 (2H, q, $J=7\text{Hz}$)

次に、実施例 1～実施例 5 と同様の合成方法によって、第 1 表に示す化合物を合成した。

実施例 3 及び実施例 5 で得た本発明化合物も含めて第 1 表に示す。

式:



(I)

で表わされる化合物。

第 1 表

化合物番号	$-\text{CH}-\text{R}$ 	性状 融点 (°C)	$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3)		
			$-\text{N}-\text{CH}_3$	$-\text{O}-\text{CH}-\text{R}$ 	その他
1	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$ BrCH_3	油状物	3.52	5.66	4.64 (2H, s)
2	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$ CF_3	油状物	3.54	5.68	-
3	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$ CF_3	油状物	3.58	5.63	-
4	$-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ CH_3	油状物	3.45	1.57 (3H, d, $J=7\text{Hz}$) 6.24 (1H, q, $J=7\text{Hz}$)	3.56 (3H, s)
5	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{O}$ CH_2O	油状物	3.46	5.46	3.76 (3H, s)
6	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_8$	8.5~8.9	3.45	5.44	3.78 (3H, s)
7	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ OCH_3	95~98	3.53	5.44	3.80 (9H, s)

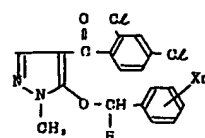
化合物番号	$-\text{CH}-\text{R}$ 	性状 融点 (°C)	$^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm, CDCl_3)		
			$-\text{N}-\text{CH}_3$	$-\text{O}-\text{CH}-\text{R}$ 	その他
8	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$	120~122	3.49	5.47	1.35 (3H, t, $J=7\text{Hz}$) 4.43 (2H, q, $J=7\text{Hz}$)
9	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{O}$ CH_2O	油状物	3.53	5.54	6.55 (1H, t, $J=7.5\text{Hz}$)
10	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$ CF_3	油状物	3.52	5.52	4.37 (2H, q, $J=8\text{Hz}$)
11	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{O}$ CH_2O	-	3.52	5.53	-
12	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{O}$ CH_2O	-	3.50	5.51	-
13	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{O}$ CH_2O	油状物	3.52	5.55	-
14	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{O}$ CH_2O	8.7~9.15	3.67	5.74	-
15	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{O}$ CH_2O	158~142	3.62	5.62	-

化合物 番号		性 状 融 点 (℃)	¹ H-NMR (δ, ppm, CDCl ₃)		
			N-CH ₃	O-CH ₂ -	そ の 他
16		油状物	3.45	5.48	-
17		油状物	3.52	5.57	1.56 (3H, t, J=7 Hz) 4.55 (2H, q, J=7 Hz)
18		油状物	3.54	5.58	2.53 (3H, s)
19		油状物	3.57	5.62	3.21 (3H, s)
20		油状物	3.51	5.51	1.62 (3H, s)

次に、前記の実施例に準じて、以下の化合物も容易に合成できる。

これらを第2表に示す。本発明化合物は、これらのみに限定されるものではない。

式：



で表わされる化合物

第 2 表

化合物 番号		化合物 番号	
21		25	
22		26	
23		27	
24		28	

化合物 番号		化合物 番号	
29		36	
30		37	
31		38	
32		39	
33		40	
34		41	
35		42	

化合物 番号		化合物 番号	
43		50	
44		51	
45		52	
46		53	
47		54	
48		55	
49		56	

化合物 系	$\begin{array}{c} \text{---CH---} \\ \\ \text{R} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Xn}$	化合物 系	$\begin{array}{c} \text{---CH---} \\ \\ \text{R} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Xn}$
57	$\text{---CH}_2\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{Br}$	65	$\text{BrCH}_2\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OCH}_3$
58	$\text{---CH}_2\text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \text{---} \text{COOCH}_3$	66	$\text{---CH}_2\text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \text{---} \text{BrCH}_2$
59	$\text{CH}_3\text{O---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \text{---} \text{COOCH}_3$	67	$\text{---CH}_2\text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \text{---} \text{COOC}_2\text{H}_5$
60	$\text{---CH}_2\text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \text{---} \text{COOC}_2\text{H}_5$	68	$\text{CH}_3\text{O---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \text{---} \text{CH}_2\text{Cl}$
61	$\text{CH}_3\text{O---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \text{---} \text{COOC}_2\text{H}_5$	69	$\text{CH}_3\text{O---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2 \text{---} \text{CH}_2\text{Cl}$
62	$\text{---CH}_2\text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2\text{F}_3)_2$	70	$\text{---CH}_2\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH} \begin{array}{l} \text{---CH}_3 \\ \text{---CH}_3 \end{array}$
63	$\text{CF}_3\text{HO---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2\text{F}_3)_2$	71	$\text{---CH}_2\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
64	$\text{CF}_3\text{HO---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2\text{F}_3)_2$	72	$\text{---CH}_2\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}=\text{CH}_2$

本発明化合物を除草剤として施用するにあつては、一般には適当な担体、例えばクレー、タルク、ペントナイト、珪そう土等の固体担体あるいは水、アルコール類（メタノール、エタノール等）、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類（酢酸エチル等）、酸アミド類（ジメチルホルムアミド等）などの液体担体と混用して適用することができ、所望により乳化剤、分散剤、懸濁剤、浸透剤、展着剤、安定剤などを添加し、乳剤、水和剤、粉剤、粒剤等任意の剤型にて実用に供することができる。また必要に応じて製剤または散布時に他種の除草剤、各種殺虫剤、殺菌剤、共力剤などと混合施用してもよい。

次に具体的に本発明化合物を用いる場合の製剤の配合例を示す。部は重量部を示す。但し、本発明の配合例は、これらのみに限定されるものではない。

配合例 1 粒 剤

本発明化合物系 1 5 部

ペントナイト 55 部
タルク 40 部

以上を均一に混合粉碎して後、少量の水を加えて、攪拌混合捏和し、押出式造粒機で造粒し乾燥して粒剤にする。

配合例 2 水和剤

本発明化合物系 4 50 部
ジークライト A 46 部
(カオリン系クレー：ジークライト工業物商品名)
ソルボール 5039 2 部
(非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との混合物：東邦化学物商品名)
カーブレックス（固結防止剤）..... 2 部
(ホワイトカーボン：塩野義製薬物商品名)

以上を均一に混合粉碎して水和剤とする。使用に際しては上記水和剤を水で 50～1000 倍に希釈して、有効成分量が 1ヘクタール (ha) 当り 0.025～10 kg の割合になるように散布する。なお、本発明化合物は、畑地、水田、果樹園などの農園芸以外に運動場、空地、線路端

など非農耕地における各種雑草の防除にも適用することができ、その施用薬量は適用場面、施用時期、施用方法、対象草種、栽培作物等により差異はあるが、一般には 1ヘクタール (ha) 当り 0.025～10 kg 程度の割合が適当である。次に、本発明化合物の除草剤としての有用性を以下の試験例において具体的に説明する。

試験例 1 湛水条件における除草効果試験 (1)

1/10000 アールのノイパウエルポット中に沖積土壌を入れたのち、水を入れて混和し水深 2 cm の湛水条件とする。タヌビエ、コナギ、アゼナ、キカシグサ、ホタルイのそれぞれの種子を、上記のポットに混播し、更にウリカワ塊壺、ミズガヤツリ塊壺、クログワイ塊壺を散床した。翌日、その水面へ所定の薬量になるように、薬剤希釈液をメスピベットで滴下処理した。薬液滴下後 5 週間目に各種雑草に対する除草効果を、下記の判定基準に従い調査した。

結果は第 3 表に示す。

判定基準

5 … 殺草率 90%以上 (ほとんど完全枯死)

4 … “ 70~90%

3 … “ 40~70%

2 … “ 20~40%

1 … “ 5~20%

0 … “ 5%以下 (ほとんど効力なし)

但し、上記の殺草率は、薬剤処理区の地上部生草重および無処理区の地上部生草重を測定して下配の式により求めたものである。

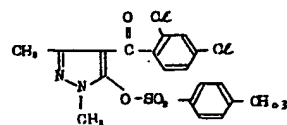
$$\text{殺草率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{処理区の地上部生草重}}{\text{無処理区の地上部生草重}} \right) \times 100$$

第 3 表

化合物 No.	有効成分の 処理量 kg/ha	一年生雑草				多年生雑草			
		タイヌビエ	コナギ	アゼナ	キカシグサ	ホタルイ	ウリカワ	ミズガヤツリ	クログワイ
1	1.0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.5	4	5	5	5	4	4	5	5
2	1.0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
3	1.0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.5	5	5	5	5	5	4	5	5
4	1.0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	1.0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
6	1.0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.5	4	5	5	5	5	5	5	5
7	1.0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
8	1.0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
9	1.0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
10	1.0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
11	1.0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5

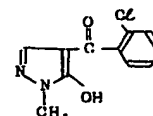
化合物 No.	有効成分の 処理量 kg/ha	一年生雑草				多年生雑草			
		タイヌビエ	コナギ	アゼナ	キカシグサ	ホタルイ	ウリカワ	ミズガヤツリ	クログワイ
13	1.0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
14	1.0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
15	1.0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
16	1.0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.5	5	5	5	5	5	4	5	5
17	1.0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
18	1.0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
19	1.0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.5	4	5	5	5	5	5	5	5
20	1.0	5	5	5	5	5	5	5	5
	0.5	5	5	5	5	5	5	5	5
化合物 A	1.0	5	5	5	5	4	5	4	3
	0.5	4	4	4	3	3	4	3	2
B	1.0	4	4	4	4	3	5	2	1
	0.5	3	3	3	3	2	4	1	0
C	1.0	5	4	5	4	4	4	4	3
	0.5	4	3	4	3	3	3	3	2
D	1.0	5	5	5	4	4	5	5	4
	0.5	4	4	4	3	3	4	4	3

* 化合物 A の構造式:



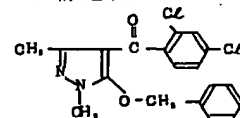
(特公昭54-36648号公報記載の化合物)

* 化合物 B の構造式:



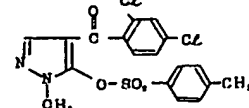
(特公昭54-36648号公報記載の化合物)

* 化合物 C の構造式:



(実施例に準じて合成した比較化合物)

* 化合物 D の構造式:



(実施例に準じて合成した比較化合物)

第 4 表

本発明化合物 施	有効成分の 処理量 kg/ha	ホタルイ	ミズガヤツリ	クログワイ
1	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
	0.125	85	100	100
2	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
	0.125	100	100	100
3	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
	0.125	100	100	100
4	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
	0.125	100	100	100
5	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
	0.125	100	100	100
6	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
	0.125	100	100	100
7	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
	0.125	100	100	100
8	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
	0.125	100	100	100
9	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
	0.125	100	100	100

第3表から明らかな如く、本発明化合物は、1年生雑草とともに多年生雑草に対して強力な殺草力を有しているが、一方対照の化合物は、いずれも薬量が低下するにしたがって急激に殺草効力が低下している。

試験例2 湛水条件における除草効果試験(2)

¹/5,000 アールのワグネルポット中に沖積土壌を入れたのち、水を入れて混和し水深2cmの湛水条件とした。

前年度に多年生雑草多発水田から採取したミズガヤツリ塊茎、クログワイ塊茎を上記の湛水下条件のワグネルポットの土壌中に植えつけ更にホタルイ種子を散播した。雑草が発芽した直後所定の薬量になるように薬剤希釈液を水面へメスビペットで滴下処理した。

薬液滴下後3週間目に各雑草の生体重量を測定し、殺草率(%)を算出した。但し、雑草の白化した部分は枯死部分として結果は第4表に示す。

$$\text{殺草率}(\%) = \left(1 - \frac{\text{処理区の地上部生体重量}}{\text{無処理区の地上部生体重量}}\right) \times 100$$

本発明化合物 施	有効成分の 処理量 kg/ha	ホタルイ	ミズガヤツリ	クログワイ
10	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
	0.125	100	100	100
11	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
	0.125	100	100	100
13	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
	0.125	100	100	100
14	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
	0.125	100	100	100
15	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
	0.125	100	100	100
16	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
	0.125	100	100	100
17	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
	0.125	100	100	100
18	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
	0.125	100	100	100
19	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
	0.125	100	100	100
20	0.5	100	100	100
	0.25	100	100	100
	0.125	100	100	100

本発明化合物 施	有効成分の 処理量 kg/ha	ホタルイ	ミズガヤツリ	クログワイ
A	0.5	65	58	25
	0.25	28	25	10
	0.125	11	10	0
B	0.5	48	38	8
	0.25	23	12	0
	0.125	8	0	0
C	0.5	56	53	15
	0.25	23	25	5
	0.125	3	10	0
D	0.5	70	80	60
	0.25	35	55	32
	0.125	15	28	13

第4表より明らかな如く、本発明化合物は水田の雑防除雑草であるホタルイ、ミズガヤツリおよびクログワイに対して低薬量においても強力な殺草力を示しているが対照薬剤では、低薬量になるにしたがって急激に殺草効力が低下している。

試験例3 湛水条件における稲の薬害試験

¹/10,000 アールのノイパウエルポットに沖積土壌をつめ、水を入れて混和し、水深2cmの

第 5 表

灌水条件とした。

所定の薬剤の薬剤希釈液を水面へ滴下して後、土壌表層 2 cm を再び混和撈拌した。2 日後、あらかじめ育苗箱中で生育させた 25 葉期の稲（品種：日本晴）を、上記のノイパウエルポットに 2 本ずつ、3 ケ所移植し、1 ヶ月後に稲の生育状況を調査した。本発明化合物のそれぞれの処理量が 1 ヘクタール当り 5 kg、2.5 kg のそれぞれの試験区で行なった。

これらの試験区の結果は、無処理区と比べて、草丈および葉数ともほとんど同じ生育状況であり、稲に対してクロロシス（白化）も全く認められず、薬害がないことを確認した。

第 5 表にこの結果を示す。

本発明化合物 No	有効成分の処理量 (kg/ha)	薬 害
1	5.0	0
	2.5	0
2	5.0	0
	2.5	0
3	5.0	0
	2.5	0
4	5.0	0
	2.5	0
5	5.0	0
	2.5	0
6	5.0	0
	2.5	0
7	5.0	0
	2.5	0
8	5.0	0
	2.5	0
9	5.0	0
	2.5	0
10	5.0	0
	2.5	0

11	5.0	0
	2.5	0
13	5.0	0
	2.5	0
14	5.0	0
	2.5	0
15	5.0	0
	2.5	0
16	5.0	0
	2.5	0
17	5.0	0
	2.5	0
18	5.0	0
	2.5	0
19	5.0	0
	2.5	0
20	5.0	0
	2.5	0
21	5.0	0
	2.5	0
22	5.0	0
	2.5	0
* 化合物 D (対照)	5.0	4
	2.5	4

判定基準：

- 5 … 作物はほとんど完全枯死
 4 … “ に対する薬害が顕著
 3 … “ “ 薬害が認められる
 2 … “ “ 薬害が若干認められる
 1 … “ “ 薬害はほとんど認められない
 0 … “ “ 薬害は認められず

* 化合物 D は、試験例 1 と同じ対照化合物である。

第 5 表より明らかな如く、本発明化合物は農薬類においても水稻に対する薬害がないが、比較化合物 D では、その薬害の発現が著しい。

特許出願人 日産化学工業株式会社

特開昭59-104362(13)

手続補正書(自発)

昭和58年9月 日

第1頁の続き

⑦発明者 松永政司

東京都千代田区神田錦町3丁目
7番地1 日産化学工業株式会社
内

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第213377号

2. 発明の名称

ピラゾール誘導体、その製造方法および
該誘導体を含有する選択性除草剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 (〒101) 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

名称 日産化学工業株式会社

代表者 草野操

(連絡先電話番号 0474-65-1111)

4. 補正命令の日付

自発補正



5. 補正の対象

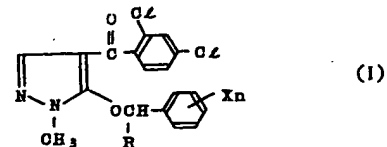
- (1) 明細書の特許請求の範囲の欄
- (2) 明細書の発明の詳細な説明の欄


6. 補正の内容

- (1) 明細書の特許請求の範囲の欄
別紙のとおり
- (2) 明細書の発明の詳細な説明の欄
 - (a) 明細書第10頁第13行目に記載の『またはOF₂基のみ』を、削除する。
 - (b) 明細書第18頁第15行目に記載の『0.038モル』を、『0.38モル』に訂正する。

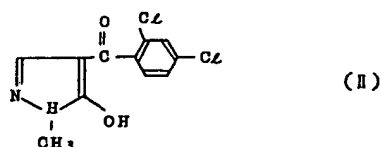
(別紙)

『(1)一般式(1)』:



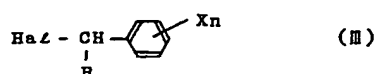
(式中、Rは水素原子または低級アルキル基を、Xはハロゲン原子で置換された低級アルキル基、ハロゲン原子で置換されてもよい低級アルコキシ基、低級アルケニル基、フェニル基、シアノ基、フェノキシ基、低級アルコキシカルボニル基、アシル基、メタン sulホニルオキシ基または  を表し、nは1~5の整数を示す。nが2~3の場合はXは同一または相異なってもよい。)で表されるピラゾール誘導体。

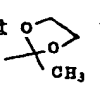
(2) 次式 (II) :

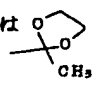


で表される化合物と

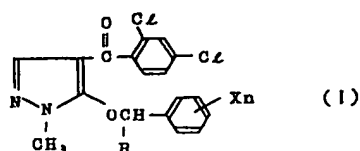
一般式 (III) :



(式中、Hal はハロゲン原子を、R は水素原子または低級アルキル基を、X はハロゲン原子で置換された低級アルキル基、ハロゲン原子で置換されてもよい低級アルコキシ基、低級アルケニル基、フェニル基、シアノ基、フェノキシ基、低級アルコキシカルボニル基、アシル基、メタンサルホニルオキシ基または  を表し、n は 1 ~ 3 の整数を示す。n が 2 ~ 3 の場合は X は互いに同一または相異なってもよい。)

(式中、R は水素原子または低級アルキル基を、X はハロゲン原子で置換された低級アルキル基、ハロゲン原子で置換されてもよい低級アルコキシ基、低級アルケニル基、フェニル基、シアノ基、フェノキシ基、低級アルコキシカルボニル基、アシル基、メタンサルホニルオキシ基または  を表し、n は 1 ~ 3 の整数を示す。n が 2 ~ 3 の場合は X は互いに同一または相異なってもよい。)

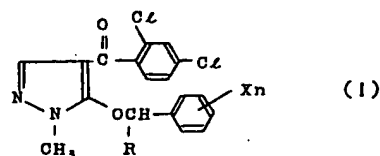
で表される化合物とを反応させることを特徴とする一般式 (I) :



(式中、R、X および n は前記と同じ意味を表す。)

で表されるピラゾール誘導体の製造方法。

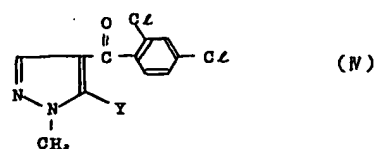
で表される化合物とを反応させることを特徴とする一般式 (1) :



(式中、R、X および n は前記と同じ意味を表す。)

で表されるピラゾール誘導体の製造方法。

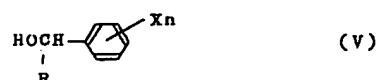
(3) 次式 (N) :



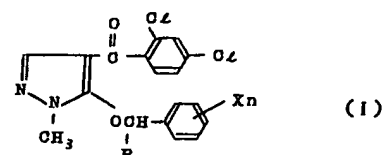
(式中、Y は塩素原子または臭素原子を示す。)


で表される化合物と

一般式 (V) :



(4) 一般式 (I) :



(式中、R は水素原子または低級アルキル基を、X はハロゲン原子で置換された低級アルキル基、ハロゲン原子で置換されてもよい低級アルコキシ基、低級アルケニル基、フェニル基、シアノ基、フェノキシ基、低級アルコキシカルボニル基、アシル基、メタンサルホニルオキシ基または  を表し、n は 1 ~ 3 の整数を示す。n が 2 ~ 3 の場合は X は互いに同一または相異なってもよい。)

で表されるピラゾール誘導体の 1 種または 2 種以上を有効成分として含有することを特徴とする選択性除草剤。』